

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080843

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/08
 C09K 11/59
 C09K 11/63
 C09K 11/64
 C09K 11/68
 C09K 11/71
 C09K 11/78
 C09K 11/79
 C09K 11/81
 C09K 11/83
 H01J 11/02
 H01J 61/44

(21)Application number : 2000-312058

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.10.2000

(72)Inventor : ARAI KIYOTAKA
 TATEIWA TOSHIKI
 OKI YOSHIKO
 WATANABE MIE

(30)Priority

Priority number : 2000199439

Priority date : 30.06.2000

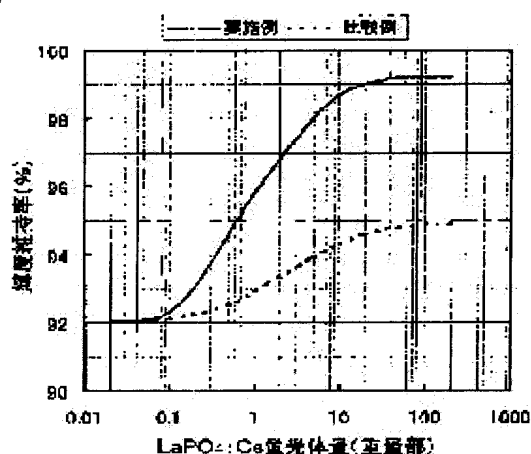
Priority country : JP

(54) LIGHT-EMITTING FLUORESCENT SUBSTANCE BY VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION EXCITATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorescent substance which is used in a plasma display panel, a high load fluorescent lamp, a rare gas discharge lamp or the like, particularly a light-emitting fluorescent substance by vacuum ultraviolet radiation excitation which has a good brightness maintenance factor in a device.

SOLUTION: The light-emitting fluorescent substance by vacuum ultraviolet radiation excitation has 0.5-100 pts.wt., based on 100 pts.wt. first fluorescent substance, second fluorescent substance which has a specific surface area of 3-50 m²/g and has been coated on the particle surface of the first fluorescent substance, and the above first fluorescent substance is excited by vacuum ultraviolet radiation to emit light in the visible region and the above second fluorescent substance is excited by vacuum ultraviolet radiation to have an emission peak wavelength in the wavelength region of 200-450 nm and, simultaneously, the above first fluorescent substance is also excited by the light radiated by the above second fluorescent substance to emit light.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80843

(P2002-80843A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002. 3. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	J 4 H 0 0 1
11/59	C P R	11/59	C P R 5 C 0 4 0
11/63	C P K	11/63	C P K 5 C 0 4 3
11/64	C P M	11/64	C P M
11/68	C Q C	11/68	C Q C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-312058 (P2000-312058)

(22) 出願日 平成12年10月12日 (2000. 10. 12)

(31) 優先権主張番号 特願2000-199439 (P2000-199439)

(32) 優先日 平成12年6月30日 (2000. 6. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 荒井 清隆

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 立岩 俊明

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 大木 美子

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

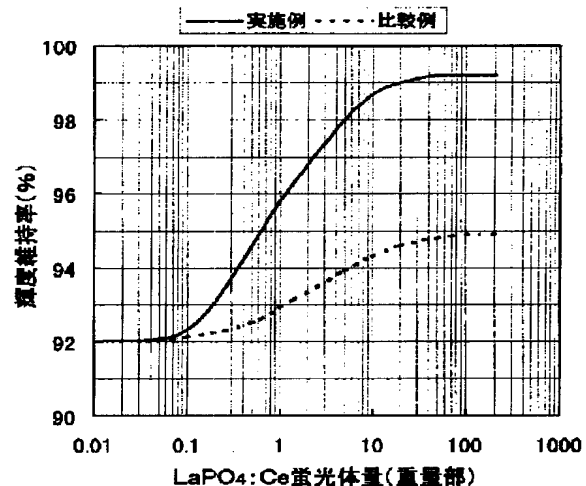
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起発光蛍光体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、プラズマディスプレイパネル、高負荷蛍光ランプ、或いは希ガス放電ランプ等を使用される蛍光体に係り、特に、デバイスにおける輝度維持率が良好な真空紫外線励起発光蛍光体に関する。

【解決手段】本発明は、第一蛍光体の粒子表面に、比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の第二蛍光体が、第一蛍光体100重量部に対し0.5～100重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体であって、前記第一蛍光体は真空紫外線で励起され可視域に発光する蛍光体であり、前記第二蛍光体は真空紫外線で励起され $200 \sim 450 \text{ nm}$ の波長域に発光ピーク波長を有する蛍光体であり、且つ前記第一蛍光体は前記第二蛍光体の放射する光でも励起され発光することを特徴とする真空紫外線励起発光蛍光体である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一蛍光体の粒子表面に、比表面積が3～50m²/gの第二蛍光体が、第一蛍光体100重量部に対し0.5～100重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体であって、前記第一蛍光体は真空紫外線で励起され可視域に発光する蛍光体であり、前記第二蛍光体は真空紫外線で励起され200～450nmの波長域に発光ピーク波長を有する蛍光体であり、且つ前記第一蛍光体は前記第二蛍光体の放射する光でも励起され発光することを特徴とする真空紫外線励起発光蛍光体。

【請求項2】 前記第一蛍光体がBaMgAl₁₀O₁₇:Eu、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu, Mn、BaAl₁₂O₁₉:Mn、SrAl₂O₄:Eu、Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu、Y₂O₃:Eu、(Y, Gd)₂O₃:Euからなる群より選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の真空紫外線励起発光蛍光体。

【請求項3】 前記第二蛍光体がBaSi₂O₅:Pb、(Ba, Sr, Mg)₃Si₂O₇:Pb、SrB₄O₇:Eu、(Ca, Zn)₃(PO₄)₂:Tl、Ca₃(PO₄)₂:Tl、YPO₄:Ce、LaPO₄:Ce、Y(P, V)O₄、Y₂SiO₅:Ce、CaWO₄、CaWO₄:Pbからなる群より選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1乃至2に記載の真空紫外線励起発光蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル、高負荷蛍光ランプ、或いは希ガス放電ランプ等に使用される蛍光体に係り、特に、デバイスにおける輝度維持率が良好な真空紫外線励起発光蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】カラープラズマディスプレイパネル（以下PDPとする）或いは蛍光ランプは、放電空間において生成された紫外線放射エネルギーで蛍光体を高エネルギー状態に励起し、低エネルギー状態に遷移時に発生する波長変換されたエネルギーを蛍光として外部に取り出し利用する発光デバイスである。従来、このような発光デバイスに使用される真空紫外線は光子エネルギーが大きいので、蛍光体に格子欠陥等が発生し、蛍光体の発光輝度が経時的に大きく低下するという問題があった。例えば、(H12照明学会研究会 MD-00-22 BAM系蛍光体の構造劣化)には、PDPやXe励起ランプなどの励起源であるXeの放射する真空紫外線により、BAM系蛍光体の発光輝度が低下することが報告されている。これに対し、本出願人は特開平10-298548、特開平10-330746において、BAM蛍光体にB₂O₃、Sb₂O₃等を被覆することで輝度の経時劣化が抑制されることを開示した。この場合、被覆量が少ないと効果は少なく、逆に被覆量が多いと輝度が大幅

に低下するという問題があった。また、特開平11-67103には、BAM蛍光体(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu)に、真空紫外線を該真空紫外線より長波長の紫外線に変換する蛍光体(LaPO₄:Ce)を混合し、塗布して得られるPDPは、輝度の経時劣化が抑制されることが記載されている。しかしながら、この場合、真空紫外線はBAM蛍光体にも直接照射されるため、輝度の経時劣化の抑制効果は少なかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した事情に鑑みなされたもので、真空紫外線による蛍光体の輝度の経時劣化を抑制することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上述した問題を解決するために鋭意検討した結果、真空紫外線及び紫外線～青色光で励起され発光する第一蛍光体の粒子表面に、真空紫外線で励起され紫外線～青色光を発光する微粒子の第二蛍光体を被覆することで、上記課題を解決することができることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0005】本発明の請求項1に記載の真空紫外線励起発光蛍光体は、第一蛍光体の粒子表面に、比表面積が3～50m²/gの第二蛍光体が、第一蛍光体100重量部に対し0.5～100重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体であって、前記第一蛍光体は真空紫外線で励起され可視域に発光する蛍光体であり、前記第二蛍光体は真空紫外線で励起され200～450nmの波長域に発光ピーク波長を有する蛍光体であり、且つ前記第一蛍光体は前記第二蛍光体の放射する光でも励起され発光することを特徴とする。

【0006】本発明の請求項2に記載の真空紫外線励起発光蛍光体は、前記第一蛍光体がBaMgAl₁₀O₁₇:Eu、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu, Mn、BaAl₁₂O₁₉:Mn、SrAl₂O₄:Eu、Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu、Y₂O₃:Eu、(Y, Gd)₂O₃:Euからなる群より選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする。

【0007】本発明の請求項3に記載の真空紫外線励起発光蛍光体は、前記第二蛍光体がBaSi₂O₅:Pb、(Ba, Sr, Mg)₃Si₂O₇:Pb、SrB₄O₇:Eu、(Ca, Zn)₃(PO₄)₂:Tl、Ca₃(PO₄)₂:Tl、YPO₄:Ce、LaPO₄:Ce、Y(P, V)O₄、Y₂SiO₅:Ce、CaWO₄、CaWO₄:Pbからなる群より選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の真空紫外線励起発光蛍光体を使用される第一蛍光体としては、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu, Mn、BaAl₁₂O₁₉:Mn、SrAl₂O₄:Eu、Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu、Y₂O₃:Eu、(Y, Gd)₂O₃:Eu

等が好ましく用いられる。これらの蛍光体は、真空紫外線及び紫外線～青色光により励起され発光する蛍光体であるが、真空紫外線の照射によって輝度が低下する問題がある。そのため、真空紫外線で励起され紫外線～青色光を発光する第二蛍光体を被覆することにより、蛍光体の輝度の経時劣化を抑制することができる。

【0009】また、第二蛍光体としては、 $\text{BaSiO}_3\text{:Pb}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Pb}$ 、 $\text{SrBaO}_7\text{:Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2\text{:Tl}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Tl}$ 、 $\text{YPO}_4\text{:Ce}$ 、 $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 、 Y(P, V)O_4 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ 、 CaWO_4 、 $\text{CaWO}_4\text{:Pb}$ 等が好ましく用いられる。これらの蛍光体は、真空紫外線により励起され紫外線～青色光を発光する蛍光体であるが、真空紫外線の照射による輝度の低下はない。そのため、真空紫外線及び紫外線～青色光で励起され発光する第一蛍光体の粒子表面に被覆することにより、蛍光体の輝度の経時劣化を抑制することができる。

【0010】この第二蛍光体の比表面積は $3\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である。これは、第二蛍光体の比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、第二蛍光体の粒径が大きく、第一蛍光体の粒子表面への被覆が不十分となり、真空紫外線が第一蛍光体に直接照射される部分ができるため、輝度の経時劣化の抑制効果が少なくなるからであり、逆に、 $50\text{m}^2/\text{g}$ を越えると第二蛍光体の発光効率が低下することにより、全体として本発明の蛍光体の発光効率が低下するからである。また、第二蛍光体の被覆量は第一蛍光体100重量部に対し0.5～100重量部の範囲が好ましい。これは、第二蛍光体の被覆量が0.5重量部未満の場合は輝度の経時劣化の抑制効果が少なく、逆に100重量部を越えると本発明の蛍光体の発光効率が低下するからである。

【0011】次に、第一蛍光体に第二蛍光体を被覆する方法としては、メカノフュージョンによる方法が好ましく用いられる。この被覆方法は、両蛍光体を入れた容器を高速で回転することにより、両蛍光体粒子を気相中に分散させながら、衝撃力を主体とする機械的エネルギーと、接触帯電、ファンデルワールス力を主とする電気的エネルギーを利用して被覆する方法である。また、他の被覆方法として、水中に両蛍光体を分散させ、pH調整や乾燥時の微小粒子である第二蛍光体の凝集力を用いて被覆することができる。

【0012】平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$ 蛍光体（第一蛍光体）の粒子表面に、比表面積 $6.1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 蛍光体（第二蛍光体）を被覆した場合について、 $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 蛍光体の被覆量に対する輝度維持率を図1に実線でプロットした。測定は、①紫外線分光高度計を用いて蛍光体測定試料を 147nm の波長の真空紫外線で励起時の相対輝度を測定し、次に、②同試料をKr

－Xe－Heの混合ガスを 4torr 封入したガラス管へセットし、 1.2A の電流、 130V の電圧で1時間アーク放電し、真空紫外線のみ照射して強制劣化させる。そして、③強制劣化させた試料を 147nm の波長の真空紫外線で励起時の相対輝度を測定し、③で得た測定値を①で得た測定値で除した値の百分率を求め、これを輝度維持率とする。図の実線より、輝度維持率は $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 蛍光体の被覆量が0.5重量部以上で高く、20重量部以上でさらに高くなっていることがわかる。また、図の波線は、比較例として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$ 蛍光体（第一蛍光体）と比表面積 $0.45\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 蛍光体（第二蛍光体）を混合した場合についてプロットしたものであるが、輝度維持率は $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 蛍光体の混合量を多くしても本発明の実線の場合に比べ低いことがわかる。このように、第一蛍光体に微粒子の第二蛍光体を被覆することで、第二蛍光体を混合した場合に比べ、輝度の経時劣化を抑制することができることがわかる。これは、第一蛍光体と第二蛍光体を混合した場合、真空紫外線は第一蛍光体にも直接照射されるため、輝度の経時劣化が大きいのにに対し、第一蛍光体に微粒子の第二蛍光体を被覆した場合は、真空紫外線は第一蛍光体に直接照射されず、真空紫外線の照射による輝度の低下のない第二蛍光体を励起し紫外線～青色光を発光させ、さらに、第二蛍光体が放射する紫外線～青色光により第一蛍光体を励起し可視光を発光するため、輝度の経時劣化が小さくなるからである。

【0013】同様に、上記 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$ 蛍光体（第一蛍光体）の粒子表面に、比表面積 $6.1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 蛍光体（第二蛍光体）を被覆した場合について、 $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 蛍光体の被覆量に対する相対輝度を図2に実線でプロットした。相対輝度は 147nm の波長の真空紫外線で励起したときの測定値である。この図から、 $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ 蛍光体の被覆量が80重量部を越えると輝度の低下が大きくなり、100重量部を越えるとさらに輝度が低下することがわかる。また、図の波線は、比較例として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$ 蛍光体に B_2O_3 を被覆した場合についてプロットしたものであるが、被覆量を多くすると本発明の実線の場合に比べ輝度が大幅に低下することがわかる。このように、第一蛍光体に微粒子の第二蛍光体を被覆することで、 B_2O_3 を被覆した場合に比べ、輝度低下を抑制することができることがわかる。これは、 B_2O_3 を被覆した場合、 B_2O_3 は真空紫外線励起で全く発光しないのにに対し、第一蛍光体に微粒子の第二蛍光体を被覆した場合は、第二蛍光体は真空紫外線で励起され紫外線～青色光を放射し、さらに、放射した紫外線～青色光で第一蛍光体を励起し可視光を発光させるため、被覆による輝度低下を少なくできることによる。

【0014】以上のことから、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:E}$

u 蛍光体の粒子表面に $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体を被覆した場合、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体の被覆量は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体100重量部に対し0.5~100重量部の範囲が好ましく、20~80重量部の範囲がさらに好ましいことがわかる。

【0015】次に、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体の粒子表面に、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体を20重量部被覆した場合について、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体の比表面積に対する輝度維持率を図3にプロットした。この図から、輝度維持率は $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体の比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上で高くなっていることがわかる。

【0016】同様に、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体の粒子表面に、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体を20重量部被覆した場合について、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体の比表面積に対する相対輝度を図4にプロットした。この図から、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体の比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ を越えると輝度が低下することがわかる。

【0017】以上のことから、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体の粒子表面に $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体を被覆した場合、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体の比表面積は、3~50 m^2/g の範囲が好ましいことがわかる。

【0018】なお、比表面積は、窒素ガス吸着による定圧式BET一点法にて測定した値であり、平均粒径は、空気透過法により比表面積を測定し、一次粒子の粒径の平均値を求めたものであり、フィッシャーサブシープサイザー (F.S.S.S.)を用いて測定した値である。

【0019】一般に、蛍光体励起に使用される紫外線は主として、高圧水銀灯からの365nm、低圧水銀蒸気

BaCO_3 0.90モル

$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.25モル

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5.00モル

Eu_2O_3 0.05モル

これらの全量100重量部に対し、1.0重量部の AlF_3 を添加し、磁性ボット中でボールミル混合する。得られた混合原料を蓋付きアルミナ坩堝に充填し、空気中で1500℃8時間焼成する。冷却後さらに $\text{N}_2\text{-H}_2$ の還元性雰囲気中で1500℃で8時間焼成する。冷却後湿式分散処理を行い、300メッシュの篩を通した後、

La_2O_3 0.40モル

CeO_2 0.20モル

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.00モル

これらの全量を磁性ボット中でボールミル混合する。得られた混合原料を蓋付きアルミナ坩堝に充填し、 $\text{N}_2\text{-H}_2$ の還元性雰囲気中で950℃で3時間焼成する。冷却後湿式分散処理し、脱水乾燥して、比表面積6.1 m^2/g 、平均粒径0.8 μm の $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体を得る。得られた蛍光体は真空紫外線励起で主ピークが318nmの紫外線を発光する。

【0023】次に、上記第一蛍光体に上記第二蛍光体をメカノフュージョンにより被覆する。すなわち、上記第

放電から高効率に得られる253.7nm、同放電から一部放射されている184.9nm、キセノン放電から放射される147nmの紫外線があるが、紫外線の波長が短いほど、透過力が小さく、逆に紫外線の波長が長いほど透過力が大きくなる。すなわち、184.9nm或いは147nm等の真空紫外線で励起されるのは蛍光体の比較的表面付近である。従って、第一蛍光体の粒子表面を微粒子の第二蛍光体で被覆することで、真空紫外線は第一蛍光体に直接照射されることなく、表面にある第二蛍光体を励起し紫外線~青色光を発光させる。さらに、第一蛍光体は、第二蛍光体が放射する紫外線~青色光により励起され、可視光を発光する。そして、第一蛍光体が真空紫外線の照射によって輝度が低下するという問題のある場合でも、真空紫外線は第一蛍光体に直接照射されず、真空紫外線の照射による輝度の低下のない第二蛍光体を励起し紫外線~青色光を発光させるため、輝度の経時劣化の非常に少ない蛍光体を得られる。また、このように真空紫外線で励起され紫外線~青色光を発光する第二蛍光体を被覆することにより、発光しない B_2O_3 、 Sb_2O_3 等を被覆した場合に比べ、被覆による輝度低下の非常に少ない蛍光体を得ることができる。

【0020】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0021】

【実施例】[実施例1] 第一蛍光体として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体を次のようにして作製する。原料として下記のものを秤量し、

脱水乾燥する。このようにして、平均粒径が2.0 μm の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体を得る。得られた蛍光体は紫外線励起で青色に発光する。

【0022】また、第二蛍光体として、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体を次のようにして作製する。原料として下記のものを秤量し、

一蛍光体1000gと上記第二蛍光体200gを容器に入れ、速度2000rpmで20分間回転させて被覆し、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が20重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0024】[実施例2] 第二蛍光体の被覆量を5gにする以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が0.5重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0025】[実施例3] 第二蛍光体の被覆量を10g

にする以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が1重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0026】〔実施例4〕第二蛍光体の被覆量を50gにする以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が5重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0027】〔実施例5〕第二蛍光体の被覆量を500gにする以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が50重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0028】〔実施例6〕第二蛍光体の被覆量を1000gにする以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が100重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0029】〔実施例7〕 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体作製の焼成温度を1000℃にする以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し、比表面積 $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体が20重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を

Y_2O_3 0.40モル
 CeO_2 0.20モル

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.00モル

これらの全量を磁性ポット中でボールミル混合する。得られた混合原料を蓋付きアルミナ坩堝に充填し、 N_2-H_2 の還元性雰囲気中で950℃で3時間焼成する。冷却後湿式分散処理し、脱水乾燥して、比表面積 $10.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{YPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体を得る。得られた蛍光体は真空紫外線励起で主ピークが357nmの紫外線を発光する。

Y_2O_3 0.993モル
 CeO_2 0.007モル
 SiO_2 1.000モル

これらの全量を磁性ポット中でボールミル混合する。得られた混合原料を蓋付きアルミナ坩堝に充填し、空气中で1350℃で6時間焼成する。冷却後湿式分散処理し、脱水乾燥して、比表面積 $6.8\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体を得る。得られた蛍光体は真空紫外線励起で主ピークが398nmの紫外線を発光する。

【0034】〔実施例12〕第二蛍光体の被覆量を50gにする以外は実施例11と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が5重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0035】〔実施例13〕第二蛍光体の被覆量を100gにする以外は実施例11と同様にして、第一蛍光体

Y_2O_3 1.00モル
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0.85モル
 NH_4VO_3 0.15モル

これらの全量を磁性ポット中でボールミル混合する。得

得る。

【0030】〔実施例8〕 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体作製の焼成温度を800℃にする以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し、比表面積 $16\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体が20重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0031】〔実施例9〕 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体作製の焼成温度を700℃にする以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し、比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体が20重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0032】〔実施例10〕第二蛍光体として $\text{YPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体を使用する以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し $\text{YPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体が20重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。ここで、第二蛍光体の $\text{YPO}_4:\text{Ce}$ 蛍光体は次のようにして作製する。原料として下記のものを秤量し、

【0033】〔実施例11〕第二蛍光体として $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体を使用する以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体が20重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。ここで、第二蛍光体の $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体は次のようにして作製する。原料として下記のものを秤量し、

Y_2O_3 0.993モル

CeO_2 0.007モル

SiO_2 1.000モル

100重量部に対し第二蛍光体が10重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0036】〔実施例14〕第二蛍光体の被覆量を40gにする以外は実施例11と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が40重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0037】〔実施例15〕第二蛍光体として Y(P,V)O_4 蛍光体を使用する以外は実施例1と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し Y(P,V)O_4 蛍光体が20重量部被覆された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。ここで、第二蛍光体の Y(P,V)O_4 蛍光体は次のようにして作製する。原料として下記のものを秤量し、

得られた混合原料を蓋付きアルミナ坩堝に充填し、空气中

で1250℃で4時間焼成する。冷却後湿式分散処理し、脱水乾燥して、比表面積15.5m²/g、平均粒径0.6μmのY(P, V)O₃蛍光体を得る。得られた蛍光体は真空紫外線励起で主ピークが418nmの青色光を発光する。

【0038】〔実施例16〕第二蛍光体の被覆量を100gにする以外は実施例15と同様にして、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が10重量部被覆された

La₂O₃.....0.40モル

CeO₂.....0.20モル

(NH₄)₂HPO₄.....1.00モル

これらの全量100重量部に対し、0.5重量部のH₂BO₃を添加し、磁性ポット中でボールミル混合する。得られた混合原料を蓋付きアルミナ坩堝に充填し、N₂-H₂の還元性雰囲気中で1200℃で3時間焼成する。冷却後湿式分散処理し、脱水乾燥して、比表面積0.45m²/g、平均粒径3.5μmのLaPO₄:Ce蛍光体を得る。次に、上記第一蛍光体1000gと上記第二蛍光体200gを乾式混合して、第一蛍光体100重量部に対し第二蛍光体が20重量部混合された真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0041】〔比較例3〕実施例1で得られたBaMgAl₁₀O₁₇:Eu蛍光体100gにB₂O₃14gと水100gを添加混合し、スラリー状とした後、100℃で

真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0039】〔比較例1〕第一蛍光体に第二蛍光体を被覆しない以外実施例1と同様にして真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0040】〔比較例2〕第一蛍光体として、実施例1で得られたBaMgAl₁₀O₁₇:Eu蛍光体を使用し、第二蛍光体として、LaPO₄:Ce蛍光体を次のようにして作製する。原料として下記のものを秤量し、

乾燥させる。乾燥後アルミナ坩堝に充填し、電気炉を用いて空气中400℃で1時間焼成し、真空紫外線励起発光蛍光体を得る。

【0042】実施例1～10及び比較例1～3で得られた真空紫外線励起発光蛍光体の相対輝度及び輝度維持率を測定し、結果を表1にまとめる。相対輝度は147nmの波長の真空紫外線で励起したときの測定値であり、輝度維持率は希ガス放電管による劣化前の相対輝度を、劣化後の相対輝度で除した値の百分率として算出したものである。

【0043】

【表1】

	第二蛍光体の 比表面積 (m ² /g)	被覆量 (重量部)	相対輝度 (%)	輝度維持率 (%)
実施例1	6.1	20	98.0	99.0
2	6.1	0.5	99.9	94.6
3	6.1	1	99.9	95.8
4	6.1	5	99.8	98.0
5	6.1	50	92.7	99.2
6	6.1	100	63.0	99.2
7	3.0	20	98.0	97.6
8	16.0	20	97.5	99.3
9	50.0	20	61.0	99.4
10	10.2	20	98.1	98.5
11	6.8	20	92.0	98.9
12	6.8	5	98.0	98.0
13	6.8	10	96.0	98.7
14	6.8	40	68.0	99.8
15	15.5	20	93.0	98.9
16	15.5	10	96.0	98.2
比較例1	—	—	100.0	92.0
2	0.45	20 (混合量)	98.0	94.6
3	—	14	83.5	94.8

【0044】

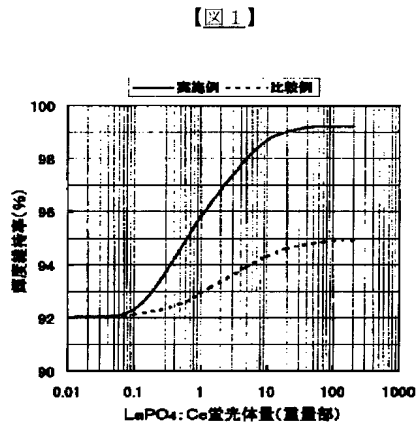
【発明の効果】以上説明したように、真空紫外線及び紫外線～青色光で励起され発光する第一蛍光体の粒子表面に、真空紫外線で励起され紫外線～青色光を発光する第

二蛍光体を被覆することによって、真空紫外線による蛍光体の輝度の経時劣化を抑制することができる。さらに、本発明の蛍光体を使用することにより、紫外線、特に主としてキセノンの147nm真空紫外線を利用する

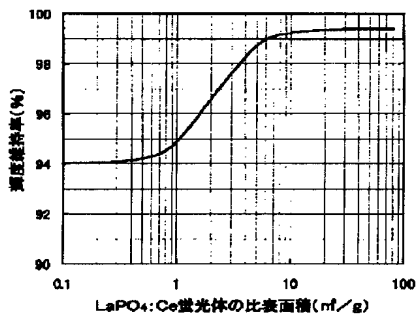
カラープラズマディスプレイパネルや、キセノン放電型
蛍光ランプ、或いは184.9nmの放射エネルギーの
比率が比較的大きい高負荷型の蛍光ランプ等の発光デ
バイスの働程特性を改善することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 輝度維持率と第二蛍光体量の関係を示す特性図



【図3】

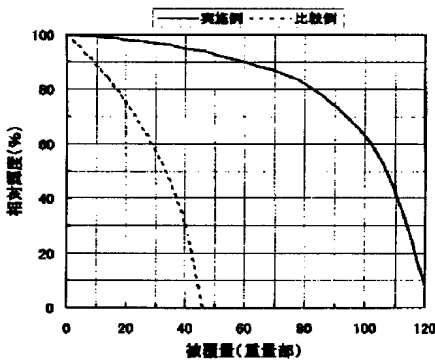


【図2】

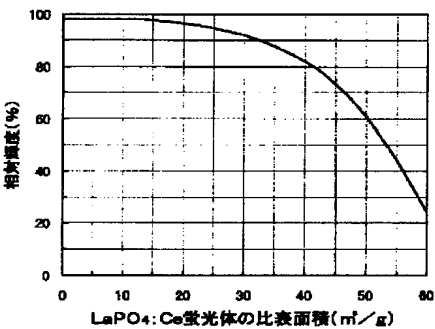
【図2】 相対輝度と被覆量の関係を示す特性図

【図3】 輝度維持率と第二蛍光体の比表面積の関係を
示す特性図

【図4】 相対輝度と第二蛍光体の比表面積の関係を
示す特性図



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	F I	テーマコード (参考)	
C 0 9 K	11/71	C P W	C 0 9 K	11/71	C P W
	11/78	C P B		11/78	C P B
	11/79	C P R		11/79	C P R
	11/81	C P W		11/81	C P W
	11/83	C Q A		11/83	C Q A
H 0 1 J	11/02		H 0 1 J	11/02	B
	61/44			61/44	N

(72) 発明者 渡邊 美絵
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

F ターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 CA07 CC14
XA05 XA08 XA12 XA13 XA14
XA15 XA20 XA23 XA30 XA38
XA39 XA56 XA57 XA74 YA25
YA58 YA63 YA81 YA82
5C040 GG08 KB13 KB28 MA10
5C043 AA03 AA07 CC08 CC09 EB04
EC02 EC08 EC14